Prix Laroze 1889 (2)

5

Couronné 1889

Mémoire

déposé à l'École supérieure de Pharmacie pour le prix Laroze.

Juin 1889.—

Prix Laroze 1889 (2)

Action du sous-acetate de plomb

sur les solutions de glucose, de sucre interverti, de levulose etc.

Expériences faites dans le but de rechercher et de prevenir les erreurs occasionnées par ce réactif, employé comme décolorant, dans l'examen optique de ces différentes substances.

P. Macquaire

En pratiquant de nombreux dosages de glucose dans des urines de diabétiques, au moyen du saccharimètre de Laurent, j'ai remarqué que les solutions sucrées examinées dans les mêmes conditions de température

1° Après filtration simple

2° Après défécation par le sous-acétate de plomb.
en tenant compte de la dilution

ne donnaient jamais de résultats comparables. L'urine sucrée déféquée par l'acétate basique de plomb accusait constamment une teneur plus faible en glucose, que cette même urine examinée après simple filtration.

Je m'assurais par une série d'expériences faites comparativement avec l'eau distillée, et le sous-acétate de plomb sur une urine normale optiquement inactive, puis sucrée artificiellement que cette différence dépassait de beaucoup les erreurs dues à la dilution.

L'urine de diabétique que j'avais à examiner étant relativement riche en glucose, je la soumis aux traitements suivants, dans le but de déterminer s'il existait une rélation entre la quantité de glucose ainsi annulé et la quantité de réactif plombique employé.

L'Urine fut donc examinée chaque jour

1° après filtration simple

2° Après addition de 1/10ème de sous-acétate de plomb.

3° Après addition de 1/4 de son volume de sous-acétate de plomb en notant la température des liqueurs au moment de l'examen.

Les résultats consignés dans le tableau suivant, montrent que les poids du glucose trouvé en moins varie quoique d'une façon irrégulière avec la quantité de sous-acétate de plomb employée.

J'ai remarqué en outre que la perte en glucose augmentait d'autant plus que pour une cause quelconque, la solution sucrée et le réactif plombique restaient plus longtemps en présence.

Tableau représentant la quantité de glucose p.r 1000.cc d'urine
1° après filtration
2° après défécation par 1/10e de Sous-Acétate de plomb
3° après défécation par 1/4 de sous-acétate, en tenant compte de la dilution.

Température des solutions	Quantité réelle de glucose p.r 1000 cc	Quantité de glucose après addition de 1/4 de réactif	Différence ou perte occasionnée par 1/10 de réactif.	Quantité de glucose après addition de 1/4 de réactif	Différence ou perte occasionnée p. 1/4 de réactif.
10°...	55,05	54.21	0.84	51.80	3.16
18°..	61.71	60.80	0.01	58.27	3.44
14°...	64.38	63.24	1.14	62.71	1.67
18°...	56.61	55.43	1.18	53...	3.61
13°...	61.27	60.07	1.20	58.27	3..
16°..	58.16	56.41	1.75	55.50	2.66
10°...	60.07	60.07	2.00	50.94	2.22

Un fait analogue a été signalé en 1883 par M. Lagrange dans l'analyse des sucres de cannes contenant une certaine proportion de glucose, les solutions sucrées traitées par le sous-acétate de plomb donnaient une perte en glucose.

Monsieur Lagrange a fait ainsi une série d'analyses de sucres de différentes provenances, traités et non traités par le sous acétate de plomb.

Les résultats qu'il a obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

(1) Sur l'entraînement du glucose par le précipité plombique note de M. P. Lagrange (Comptes-Rendus T. XCVII p. 857.

	Solutions sucrées non traitées par le sous acétate de plomb.	Solution traitée par le sous-acétate de plomb.	Différence en glucose
Sucre Cristallisable	80,50	80,50	
Glucose	5.03	3.07	1.96
Sels	2,43	2,43	
Eau	5,98	5,98	
Matières organiques	6,06	6,06	
Sucre Cristallisable	89,00	89.00	
Glucose	3,80	2,82	0,98
Sels	0,95	0,95	
Eau	2,02	2,02	
Matières Organiques	4,23	5,21.	
Sucre Cristallisable	91.00	91.00	
Glucose	4,40	3,37	1,03
Sels	0 32	0.32	
Eau	2,00	2,00	
Matières organiques	2.28	3 31.	
Sucre Cristallisable	88,50	88,50	
Glucose	5,30	3,43	1.87
Sels	1,20	1,.20	
Eau	4,40	4,40	
Matières organiques	0,60	2,47	
Sucre Cristallisable	80,00	80.50	
Glucose	7,10	4.45	2.65
Sels	2,97	2.97	
Eau	6.00	6.00	
Matières Organiques	3.98	6.48	

Monsieur Lagrange en conclut qu'une certaine proportion de glucose était restée sur le filtre à l'état de combinaison plombique insoluble.

« Pour vérifier cette hypothèse, il prit 50 grammes de sucre d'Egypte dont l'analyse a été donnée ci-dessus; en précipita complètement la solution par le sous-acétate de plomb; après un lavage fait avec soin, le précipité fut décomposé par l'hydrogène sulfuré et après filtration, il obtint une liqueur très colorée en jaune fortement acide et réduisant la liqueur de Bareswil

Mr Lagrange a retrouvé ainsi le complément du glucose, c'est-à-dire que le poids du glucose retrouvé ajouté à celui que donnait la solution traitée par le sous-acétate de plomb représenterait exactement la proportion de glucose renfermée dans le sucre non traité. »

Bienque cette hypothèse ne soit pas en parfaite harmonie avec les propriétés chimiques du glucose pur, dont les solutions aqueuses ne précipitent pas l'acétate tribasique de plomb, néanmoins j'ai cru devoir répéter ces expériences dans les conditions suivantes:

J'ai pesé 150 grammes de glucose pur : je l'ai dissous dans 600cc d'eau distillée et j'ai porté la solution à l'ébullition pendant quelques instants; puis j'ai complété le volume de 1000cc avec de l'eau distillée. J'ai abandonné cette dissolution au repos pendant quelques jours en ayant soin de l'examiner chaque jour au saccharimètre; après m'être ainsi assuré que son pouvoir rotatoire ne variait plus, j'en ai prélevé six prises de 50cc (en notant la température de la solution) et je les ai versées chacune dans un ballon jaugé de 100cc

A la première prise j'ai ajouté de l'eau distillée de façon à compléter 100cc. J'ai filtré cette solution bien qu'elle fut limpide, j'en ai noté la température et je l'ai examinée au saccharimètre dans un tube de 0,20cm

La déviation en centième de sucre était de 33 divisions 5/100

A une 2ème prise de 50cc j'ai ajouté 10cc de sous-acétate de plomb et j'ai complété 100cc avec de l'eau distillée. Après avoir constaté qu'il ne se formait aucun précipité, j'ai filtré cette solution bien qu'elle fût parfaitement limpide afin d'opérer toujours

dans des conditions identiques. Examiné dans un tube de 0,20 cm. la déviation était de 32 divisions 7/10.

A une troisième prise de 50cc j'ai ajouté 20cc de sous-acétate de plomb, le mélange est resté clair, j'ai complété le volume de 100cc avec de l'eau distillée.

Cette solution filtrée m'a donné dans un tube de 0,20cm. 32 divisions 7/10.

J'ai conclu de ces essais :

1° Que le sous-acétate de plomb ne donnait aucun précipité insoluble avec la solution de glucose dans les conditions de l'expérience.

2° Que bien que le mélange des solutions de glucose et de sous-acétate de plomb, soit resté parfaitement limpide, la déviation a légèrement varié par l'action du réactif.

Enfin, dans le but de voir, si les matières organiques optiquement inactives, mais susceptibles d'être précipitées par le sous-acétate de plomb, ne favorisent point l'entraînement du glucose, j'ai additionné la 4ème prise de solution sucrée d'urine fraîche optiquement inactive, de façon à compléter le volume de 100cc.

Examinée dans un tube de 0,20cm., cette solution déviait de 33 divisions 5/10èmes

A la 5ème prise de 50cc j'ai ajouté 10cc de sous-acétate de plomb, puis j'ai complété 100cc avec de l'urine, j'ai filtré rapidement et la solution examinée dans un tube de 0,20cm accusait une déviation de 32 division 5/10èmes

Enfin à la sixième prise de 50cc j'ai ajouté 20cc de sous-acétate de plomb, j'ai complété le volume de 100cc avec de l'urine.

La solution filtrée, examinée dans un tube de 0,20cm accusait une déviation de 32 division 1/10ème

Toutes ces opérations, mélanges, filtrations et examens optiques des liqueurs ont été effectués aussi rapidement que possible.

De plus la température n'a varié que de 11°5 à 12°.

Tableau résumant les expériences ci dessus.

Temp.re	Volume de la solution de glucose	Volume de S. acét de plomb	Eau	déviation en cent.es de sucre
11°5	50cc	. . . .	q.s.=100cc	33.5
11°5	50cc	10cc	q.s.=100cc	32.7
11°5	50cc	20cc	q.s.=100cc	32.7

Temp.re	Volume de la solution de glucose	Volume de S. acétate de plomb	Urine nat.	déviation en centièm.
11°5	50cc	. . . . .	q.s. 100cc	33.5
12°	50cc	10cc	q.s 100cc	32.5
12°	50cc	20cc	q.s 100cc	32.1

Bien que la différence entre les résultats de ces deux séries d'expériences, ne soient que de quelques dixièmes de division; néanmoins j'ai cru devoir rechercher dans le précipité plombique, la combinaison insoluble signalée par Mr Lagrange.

J'ai lavé les précipités jusqu'à ce que les eaux de lavages ne réduisent plus la liqueur de Fehling. Le Résidu insoluble fut délayé dans une petite quantité d'eau distillée et traité par l'hydrogène sulfuré jusqu'à complète transformation du plomb en sulfure.

La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, neutralisée par la potasse étendue, n'a pas réduit à l'ébullition la liqueur de Fehling diluée.

Les expériences précédentes m'ont permis de conclure qu'une solution de glucose pur additionnée de sous-acétate de plomb en excès, ne donnait lieu à aucune combinaison insoluble à froid, même en présence de matières organiques. +

Dès lors, pour expliquer les différences constatées, dans l'analyse des urines sucrées, et des sucres du Commerce, j'ai dû chercher une autre cause.

J'ai pensé que le sous-acétate de plomb bien qu'il ne forme à froid, avec les solutions de glucose pur aucun composé insoluble; pourrait modifier le pouvoir rotatoire de cette substance.

Dans le but de vérifier cette hypothèse; j'ai préparé une solution de glucose pur dans l'eau distillée; je l'ai fait bouillir, et je me suis assuré par plusieurs essais faits à quelques jours d'intervalle, que son pouvoir rotatoire ne variait plus.

Examinée dans un tube de 0,20 cm elle déviait de 50 divisions 8/10èmes

J'ai prélevé 100cc de cette solution sucrée et j'ai ajouté 200cc de sous-acétate de plomb, le tout fut versé dans un flacon bien sec et agité, je remplis de ce mélange un tube de 0,20cm. La déviation était de 17,2 divisions, ce tube fut numéroté et conservé

A 100 autres cc de cette même solution sucrée; j'ai ajouté 100cc de sous-acétate de plomb. Le mélange examiné dans un tube de 0,20 cm déviait de 25 divisions 3/10èmes

Enfin à 200cc de solutions sucrée, j'ai ajouté 100cc de sous-acétate de plomb. Le mélange examiné comme précédemment dans un tube de 0.20cm a donné 33 divisions 1/10ème

Les trois tubes ont été conservés et examinés chaque jour

Le reste des mélanges a été conservé également dans des flacons bien secs et fermés à l'émeri.

L'addition de ces différentes proportions de sous-acétate de plomb aux liqueurs sucrées n'a provoqué aucun précipité ni même fait naître aucun trouble.

Mais après quelques heures à peine de contact les solutions sucrées commençaient à se colorer avec une intensité variant du mélange contenant le plus de plomb à celui qui en contenait le moins.

Cette coloration s'est accentuée chaque jour de plus en plus et toujours dans l'ordre de concentration des liqueurs en sous-acétate et cela sans cesser d'être parfaitement limpides et sans provoquer le plus léger précipité.

Les solutions des tubes bien qu'à l'abri de la lumière ont suivi les mêmes variations.

De plus la déviation a diminué d'une façon constante à partir du moment de leur mélange.

En désignant par le N° 1 le mélange contenant 2 parties de sous acétate de plomb pour 1 partie de solution sucrée par le N° 2 le mélange à parties égales de solution sucrée et de sous-acétate, par le N° 3 le mélange formé de 2 parties de solution sucrée et de 1 partie de sous-acétate.

Voici quelles ont été les variations de pouvoir rotatoire pendant les quelques jours qui ont suivi leur préparation.

Tableau représentant les modifications apportées au pouvoir rotatoire des solutions de glucose N° 1, 2 & 3 du 1er au trentième jour.

Mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N° 1 { S-acét de plo. 2 part / Solut.on sucrée 1 part	17.2	15.8	13.7	12.5	11.3	10.3	9.3	9.3	8.3	7.5
N° 2 { S. acét de plom. 1 p. / Solut. sucrée 1 p.	25.3	23.7	21.6	19.9	18.9	17. .	16. .	16. .	15.2	15.
N° 3 { S-acét de plomb 1 p. / Solut de glucose 2 p	33.1	31.8	30.2	29.1	29.1	26.3	26.3	26.	25.2	25.

	12	14	15	18	19	20	23	24	27	28	29	30
N° 1	7.8	7.5	7.3	6.8	6.8	6.6	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4
N° 2	14.3	13.5	12.7	12.	11.4	10.7	10.6	10.3	9.9	9.9	9.9	9.9
N° 3	24.3	23.3	23.	22.1	22.	21.3	21.	21.	20.5	20.5	20.1	20.

En prenant pour ordonnée la déviation imprimée au plan de polarisation par le mélange des solutions sucrées et de Sous-acétate de plomb. (déviation exprimée en degrés saccharimétriques) et pour abcisses les jours pendant lesquels ces mélanges sont restés en contact.

J'ai établi les courbes suivantes qui montrent nettement l'extinction progressive du pouvoir rotatoire du glucose sous l'influence de ce réactif.

La première courbe correspond à la solution N° 1 contenant une partie de solution sucrée pour deux parties de sous-acétate de plomb.

La seconde courbe correspond à la solution N° 2 contenant parties égales de solution sucrée et de Sous-acétate de plomb.

Enfin la troisième courbe correspond à la solution N° 3 contenant deux parties de solution sucrée pour une partie de sous-acétate de plomb.

Courbe montrant l'affaiblissement progressif du pouvoir rotatoire du mélange N° 1 du 1er au 30ème Jour

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23

17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 0

24 25 26 27 28 29 30

N° 2

Courbe montrant l'affaiblissement progressif du pouvoir rotatoire du mélange N° 2 du 1er au 30ème jour

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25

25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9.

26. 27 28 29 30.

Courbe montrant l'affaiblissement du pouvoir rotatoire du mélange n° 3 du 1er au 30ème jour

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25

34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20 19

26 27 28 29 30

Afin de mieux apprécier l'action du Sous-Acétate de plomb sur les solutions sucrées; j'ai traduit en glucose les pertes éprouvées par les solutions précédentes, à partir du moment de leur mélange avec le réactif.

Le mélange N° 1, qui déviait de 17 degrés 2/10 contenait donc (après correction 114 grammes 55 de glucose par litre, au début il n'en accusait plus que 49 gr. 95 le dixième jour, 43 grammes 26, le 25ème jour, et 41.f 29 le 32ème jour.

Le mélange N° 2 qui contenait au début 112 gr. 23 de glucose n'en accusait plus que 66 g 60 le dixième jour, et 36 g 40 le 32 jour.

Enfin le mélange N° 3, contenant au début 110 gr. 22 de glucose, n'en accusait plus que 83 g. 25 le dixième jour, et 65 g 93 le 32ème jour.

Le tableau suivant permet de suivre facilement l'affaiblissement progressif de ces trois mélanges sucrés.

Tableau des pertes éprouvées en glucose par les solutions N° 1, 2 & 3. du 1er au 32 jours.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	14
Mélange N 1.	114.55	105.22	91.23	82.25	75,25	68.59	64,60	61.83	57.27	49.95	49.95
d° 2	112.23	105.02	95.90	88,35	82.14	77.70	75.48	71,04	67.48	66.60	63.49
d° 3	110.22	104.22	100.56	96.90	93.24	89.91	87.57	86.58	83.90	83.25	80.91

	15	17	18	19	21	22	23	26	27	28	32
Mélange N 1	48.61	45.28	45.28	45.28	43.95	43.26	43.26	42.62	42.62	42.62	41.29
d° 2	58.94	56.38	53.28	50.41	47.50	47.06	45.73	43.99	43.99	43.99	36.40
d° 3.	77.10	76.59	73.59	73.26	70.92	69.93	69.93	68.26	66.93	66.60	65.93

De l'ensemble de ces faits j'ai conclu :

1° — Que le glucose, en solution aqueuse ne forme pas de combinaison insoluble, même en présence de matières organiques, avec le sous-acétate de plomb employé en excès comme décolorant.

2° — Que le sous-acétate de plomb bien qu'il soit optiquement inactif ajouté en excès aux solutions de glucose, modifie leur pouvoir rotatoire.

3° — Que cette modification des solutions de glucose se manifeste dès la température ordinaire, par la coloration des liqueurs et l'affaiblissement des propriétés optiques des solutions sucrées.

4° — Enfin que ces phénomènes augmentent avec le temps.

G. Macquart